

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345687
(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl. C07C 69/98
C07C 69/06
C07C 69/08

(21)Application number : 05-136005 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
(22)Date of filing : 07.06.1993 (72)Inventor : IWANE HIROSHI
SEO SHOICHI
TAKAGI MASATOSHI
INABA MASASHI

(84) PRODUCTION OF ALKYL ARYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound which is useful as a starting substance for polycarbonate in high yield with reduced by-products by effecting the reaction of dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound, as the reaction mixture is kept at a specific level height.

CONSTITUTION: The reaction of dialkyl carbonate with aromatic hydroxy compound is carried out in an upright reactor, as the level of the reaction mixture in the reactor tank is kept higher than 5-fold inner diameter of the reactor tank, and the by-product, alcohol is evacuated from the top of the tank in a gaseous phase whereby the objective compound is obtained. It is preferred that the level height of the reaction mixture be kept constant by feeding an excessive amount of dialkyl carbonate from the tank bottom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345697

(13) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(61) Int.Cl. ⁵ C 07 C 09/06 08/06 08/08	識別記号 Z 9279-4H Z 9279-4H	序内整理番号 E.1	技術表示箇所
---	--------------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L. (全 5 頁)

(21) 特願番号 特願平6-136005

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000000057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番3号

(72) 発明者 岩根 寛

茨城県猿島郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 鹿尾 正一

茨城県猿島郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 高木 雅敏

茨城県猿島郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 駿也

最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 アルキルアリールカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネートを製造する方法において、縦長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリールカーボネートの製造方法。

【効果】 アルキルアリールカーボネートを生成する反応は非常に大きく遅延に悩っている平衡反応であるが、本発明の方法によれば、高い反応速度により高い収率および選択性でアルキルアリールカーボネートを製造することが可能となり、副生成物であるアルキル芳香族エーテルも大幅に低減化できる。また、生成したアルキルアリールカーボネートを引者継ぎ反応させて、ジアリールカーボネートを効率よく製造する事も可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネートを製造する方法において、経長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリールカーボネートの製造方法

【請求項2】過剰量のジアルキルカーボネートを反応槽内に供給して反応液の高さを保持する請求項1に記載の方法

【請求項3】過剰量のジアルキルカーボネートを反応槽底部より供給する請求項2に記載の方法

【請求項4】アルキルアリールカーボネートを反応槽上部から液相状態で抜き出す請求項1に記載の方法

【請求項5】ジアルキルカーボネート、芳香族ヒドロキシ化合物及び触媒を反応槽内の反応液の中央より下部に連続的に供給し、該供給部より上部からアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物を液相状態で連続的に抜き出す請求項1に記載の方法

【請求項6】反応に不活性な低沸点有機化合物及び不活性ガスから選ばれる一種以上の物質を反応槽底部より供給し、該物質を反応槽上部から気相状態で抜き出す請求項1に記載の方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からアルキルアリールカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。アルキルアリールカーボネートは、ポリカーボネートの原料として極めて有用なジアリールカーボネートの原料となるものである。

【0002】

【従来の技術】ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてアルキルアリールカーボネートを製造することはよく知られており、また本反応において、生成したアルキルアリールカーボネート同士、または生成したアルキルアリールカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物の反応が逐次的に進行しジアリールカーボネートが少量副生するがジアリールカーボネートを生産する工業的観点からはかえって好ましく、なんら問題とはならない。

【0003】これらの反応は平衡反応であるが、特にアルキルアリールカーボネートを生成する反応は非常に大きく繋りに偏っていることから工業的生産には多大の困難を伴っており、生成したアルキルアリールカーボネートを引き続き反応させて同一条件でジアリールカーボネートを收率よく製造する事は極めて困難である。従って一般にはアルキルアリールカーボネートを中間体として製造し更に次工程によりジアリールカーボネートとする

方法が取られている。

【0004】アルキルアリールカーボネートを生成する反応の効率を向上させる方法としては、高活性触媒を用いて反応速度を高める方法、たとえば、T1やA1などのルイス酸またはルイフ酸を生成しうる化合物（特開昭51-105032、特開昭56-123948、特開昭56-123949号公報）、有機スズアルコキシドや有機スズオキシドなどのスズ化合物（特開昭54-8733、特開昭54-63023、特開昭60-169444、特開昭60-19445、特開昭62-277345、特開平1-265063号公報）、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩またはアルコキシド類（特開昭55-25128号公報）、鉱化合物類（特開昭57-176932号公報）、銅、鉛、ジルコニウムなどの金属の錯体類（特開昭57-183745号公報）、チタン酸エチル類（特開昭58-185636号公報）、ルイス酸とプロトン酸の混合物（特開昭60-173016号公報）、Sc, Mo, Mn, Bi, Teなどの化合物類（特開平1-265064号公報）、酢酸第2鉄（特開昭61-172852号公報）、金属アルミニウム（特開平4-7036号公報）、アルミネート化合物（特開平4-122451号公報）などが提案されている。

【0005】また、平衡を生成系にできるだけ移そうとして、副生していくアルコールを、共沸剤によって留去（特開昭54-48733、特開昭61-291646号公報）、モレキュラーシーブで吸着除去（特開昭58-185536号公報）する方法や、反応温度を高溫にして平衡を生成系に移そうとする方法（特開平1-265062、265063、265064号公報）などがあるが、共沸剤の回収分離や、大量の吸着剤及び脱着操作が必要であること等プロセスが複雑化し、また高溫での反応も効率が十分でなく副生物の増加が認められるなど工業的方法としては適当なものではなかった。

【0006】一方、反応方法としては、反応槽の上部に蒸留塔を設けたいわゆる反応蒸留装置を用い副生していくアルコールを反応混合物から留去する方法が知られており、多くの特許の実施例の中で使用されている（特開昭56-123948、特開昭56-26138、特開昭60-169444、特開昭60-19445、特開昭60-173016、特開昭61-172852、特開昭61-291645、特開昭62-277345号公報等）。近年、連続法として多段蒸留塔内で反応させ副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留塔から抜き出す一方アルキルアリールカーボネートを含む高沸成分を塔底から連続的に抜き出す方法、更に得られたアルキルアリールカーボネートを別の連続多段蒸留塔に供給し同様に蒸留塔内で反応させながら塔底から連続的にジアリールカーボネートを抜き出す方法が提案されている（特開平3-291257、特開平4-9358、2110

38、224547、230242、235951号公報)。しかし、この方法は高い収率を達成するためには副生アルコールを緩衝まで反応系から留去するために蒸留塔の段数を極めて多く取る必要があり、また、反応速度も比較的遅いために反応部分の容量を縮うための特殊な反応器を蒸留塔に付加するなどの必要がある。また、条件変更等への対応が困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような欠点がなく、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とから高い反応速度により高い収率および選択性でアルキルアリールカーボネートを製造する方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させてアルキルアリールカーボネートを製造する方法において、緩長反応槽を用い、該反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上に保ちつつ反応させ、副生するアルコールを反応槽上部から気相状態で抜き出すことを特徴とするアルキルアリールカーボネートの製造方法を提供するものである。

【0009】ジアルキルカーボネートとしては、一般に、式: $R^1-O-CO_2-R^2$ (式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数7~12のアラルキル基を表し、 R^1 と R^2 はそれぞれ同じでも良いし異なっていてもよい)で示されるカーボネート、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジアリルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジベンジルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが用いられる。これらの中でも特に好ましく用いられるのはジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートである。

【0010】芳香族ヒドロキシ化合物としては、一般に、式: $A\beta-OH$ (式中、 $A\beta$ は炭素数1~20の芳香族基を表す)で示される化合物、具体的にはフェノール、クレゾール、シクロヘキシルフェノール、ナフトールなどが用いられる。これらの中でも特に好ましく用いられるのはフェノールである。

【0011】ジアルキルカーボネートは、通常、芳香族ヒドロキシ化合物に対して過剰量を用いる。一般に、モル比で2~20、好ましくは3~15である。モル比が大きいほど反応収率は向上するが大きすぎると生産性が低くなるため好ましくない。ジアルキルカーボネートは、一部、反応で発生するアルコールを気相で反応槽から回収除去する為に系外に漏出するが、その漏出する分を補充するために、通常、反応中に、過剰量のジアルキ

ルカーボネートの一部が反応槽内に供給される。

【0012】反応により得られるアルキルアリールカーボネートは、前記式で示される原料を用いた場合、式: $R^1-O-CO_2-A\beta$ (R^1 は前記式における R^1 または R^2 を表す。)で示され、具体的にはメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、アリルトリルカーボネート、メチルクミルカーボネート、メチルメトキシフェニルカーボネート、メチルナフチルカーボネートなどが挙げられる。

【0013】触媒としては、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物からアルキルアリールカーボネートを製造しうる触媒、たとえば、Bu₃SnO、Pb₂SnO₃、Bu₃Sn(OPh)₂、Bu₃Sn(OEt)₂、Bu₃Sn(OPh)O(OPh)SnBu₂などのスズ化合物、PbO、Pb(OPh)₂、Pb(OCOCH₃)₂などの鉛化合物、Al₂Cl₅、Al(OPh)₃などのアルミニウム化合物、TiCl₄、Ti(OPr)₄などのチタン化合物、Zr₂(acac)₄、ZrO₂などのジルコニウム化合物などがあげられる。中でも好ましいのはスズ化合物または鉛化合物である。

【0014】触媒量は芳香族ヒドロキシ化合物に対し0.00001~1.0モル%、好ましくは0.001~5モル%である。多く用いるとアルキル芳香族エーテルなどの副生量が増加する傾向がある。

【0015】本発明の方法においては、緩長反応槽内の反応液の高さを反応槽内径の5倍以上、好ましくは7~50倍に保ちつつ反応を行わせる。ここで、反応槽の高さとは、反応槽底部から静止状態における反応槽上面までの高さをいい、反応時ににおける気相のホールドアップや、攪拌による液面の変化を含めない静止状態における高さである。反応槽の高さが内径の5倍未満では反応で生成するアルコールの抜き出し効果が不十分となり十分な反応速度を得ることが困難となる。

【0016】緩長反応槽は、上記の反応槽の高さを保つて反応を行い、かつ生成するアルコールを気相状態で抜き出すことができるものであればその形状を問わないが、通常、その断面形状が円形の緩長反応槽が用いられる。尚、その断面形状が、椿円形、多角形等円形でない場合の反応槽内径とは断面積基準の円相当直徑を意味する。又、反応槽の上部に分離器や収留カラムを付設し、気相状態で抜き出すアルコールに回収するジアルキルカーボネートを、精留して反応槽の上部へ還流させて、回収するジアルキルカーボネートを精じたアルコールを気相状態で抜き出すこともできる。

【0017】反応により副生するアルコールを、すみやかに反応槽上部から気相状態で抜き出すために、反応は反応液を攪拌しながら行うのが好ましく、攪拌は、攪拌機、ポンプ循環、あるいは気泡循環など方式を問わず、又併用も可能である。これらの中でも、反応中に系外

に流出するジアルキルカーボネートを補充するために反応中に反応槽内に供給される過剰量のジアルキルカーボネートや反応に不活性な低沸点有機化合物の蒸気及び不活性ガスによる気泡攪拌方式が好ましい。

【0018】不活性な低沸点有機化合物としては、例えば、ベンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のパラフィン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【0019】過剰量のジアルキルカーボネートや不活性物質は、反応槽下部、好ましくは、底部から気相または液相状態で導入し反応槽上部から気相状態で抜き出すことで、反応槽上部から気相状態で抜き出すアルコールを同伴除去させ、反応速度を増大させるのに有効である。この際、反応液中の蒸気またはガスの分散を良好にするために、反応槽内に多孔板等のトレイによる仕切り板を装着したもの、或いは、充填物を挿入したもの等が好適に用いられる。

【0020】反応温度は60～300°C、好ましくは100～250°Cである。反応温度が高いほど反応速度は向上するが、高すぎるとアルキル芳香族エーテルなどの副生物が増加することまた反応圧力が高くなるため好ましくない。反応圧力は、所定温度を保つことのできる圧力が必要で、通常、2～20気圧、好ましくは5～15気圧である。

【0021】本発明の方法は、固分操作法及び連続法のいずれでも可能である。固分法で行う場合は、通常、反応槽内の反応液の高さが所定の高さとなる量の、芳香族ヒドロキシ化合物、2～30モル倍のジアルキルカーボネート、及び触媒を、個別にまたは混合して反応槽に仕込み、所定温度に加熱して反応させ、生成するアルコールを同伴するジアルキルカーボネートと共に反応槽上部から気相状態で抜き出す方法で行われる。反応液の高さは、通常、抜き出される液量と同量のジアルキルカーボネートを連続して反応槽下部に供給して補充することにより保持される。反応時間は、反応温度、芳香族ヒドロキシ化合物濃度および触媒量により決まるが、通常は、0.5～1.5時間である。

【0022】反応終了後、生成したアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物は、反応槽から抜き出して触媒等により触媒を分離してアルキルアリールカーボネートを得ることができるが、過剰ジアルキルカーボネートの供給を停止した後、引き続き反応槽からジアルキルカーボネート及び発生するアルコールを留去しつつ反応させることにより、生成したアルキルアリールカーボネートをさらに反応させてジアリールカーボネートを製造することもできる。

【0023】連続法の場合は、通常、芳香族ヒドロキシ化合物及び触媒を、個別にまたは混合して反応槽内の反応液の中央より下部に、過剰量のジアルキルカーボネー

トを反応槽底部に連続的に供給し、該原料および触媒の供給部より上部、好ましくは、反応液の中央より上部からアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物を液相状態で抜き出し、生成するアルコールを同伴するジアルキルカーボネートと共に反応槽上部から気相状態で抜き出す方法で行われる。

【0024】連続法は、反応槽を複数直列につないで構成された多段連続反応槽を用いる方法が好ましく、その第1槽の反応液の中央より下部に原料及び触媒を供給し、副生アルコールを各反応槽の上部から気相状態で抜き出し、生成したアルキルアリールカーボネートを含有する反応混合物を原料供給部より上部から液相状態で抜き出し順次連続する反応槽の反応液の中央より下部に供給して最終の反応槽から連続的に抜き出す方法がより効果的である。

【0025】反応槽内の平均滞留時間は、反応温度、芳香族ヒドロキシ化合物濃度および触媒量により決まるが、通常は、1～20時間である。

【0026】本発明の方法においては、反応触媒は必ずしも使用する必要はないが、反応に不活性な溶媒としてエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などを使用することもできる。

【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、簡単な装置で反応液中のアルコール濃度を極限まで低下させることが可能となり収率の大幅な向上が測られ、副生成物であるアルキル芳香族エーテルも大幅に低減化できる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

内径21mm、高さ1000mmの縦長反応槽にジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドを、モル比4:1:0.01で、201.5g仕込み、反応槽下部より0.5L/m²の窒素を連続的に供給し、190°C、9.5atmで、反応槽上部より生成メタノールと共に抜き出していくジメチルカーボネートを気相状態で連続的に抜き出し、抜き出される液と同量のジメチルカーボネートを反応槽下部より連続的に導入して槽内の反応液面の高さを6.45mm（槽内の反応液の高さと内径との比3:1）に保って、反応を行った。5時間反応を行ったところ、仕込みD₂O/H₂O基準でメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートの合計収率は4.5mol%であった。副生成物であるアノノールは0.04mol%であった。

【0029】実施例2

実施例1において、仕込み量を57.5gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を9とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。D₂O/H₂O基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボ

モノトの合計収率は4.1mol 1%であった。副生成物であるアニソールは0.1mol 1%であった。

【0030】比較例1

実施例1において、仕込み量を2.6. 8gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を4とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は2.9mol 1%であった。副生成物であるアニソールは0.2mol 1%であった。

【0031】比較例2

内径3.0mm高さ3.00mm理論段6段の蒸留塔および機持機を備えた直径5.3mm内容積5.00mlの反応槽を用い、ジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドをモル比1:1:0.005に代えて、仕込み量を1.72. 5gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を2.6とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は2.1. 5%であり、アニソールは0.1mol 1%であった。

【0032】比較例3

直径1.06mm内容積5.00mlの反応槽を用いた他の

比較例1と同一条件で反応を行った。なお槽内の反応液の高さと内径の比は0.12であった。5時間後PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は1.7. 5%であり、アニソールは0.4mol 1%であった。

【0033】実施例3

実施例1において、ジメチルカーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドをモル比1:1:0.005に代えて、仕込み量を1.72. 5gとし、槽内の反応液の高さと内径との比を2.6とした以外は実施例1と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は2.1. 5%であり、アニソールは0.1mol 1%であった。

【0034】比較例3

実施例3において、直径4.50mm内容積5.00lの反応槽を用い、カーボネート、フェノール、ジブチルスズオキシドの仕込み量を3.21kgとし、下部より供給する収率流速を6.0L/m1nとして、槽内の反応液の高さと内径との比を2とした以外は、実施例3と同様にして5時間反応を行った。PhOH基準でメチルフェニルカーボネートと少量生成したジフェニルカーボネートの合計収率は6%であり、アニソールは0.2mol 1%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 福業 重志

三重県四日市市東邦町1番地 三義油化株
式会社四日市総合研究所内